

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-268285

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/097

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 15/16

(21)Application number : 2001-071139

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.2001

(72)Inventor : WATANABE KAZUTO  
SUZUKI MASANORI  
WATANABE YOICHIRO  
YAMASHITA MASAHIRO  
SHIRAISHI KEIKO  
KATO MITSUTERU  
KONDO MAIKO

## (54) IMAGE FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent local transfer defect occurring in transferring toner using a resin charging control agent, especially the reproductivity defect of an image caused by the dust of toner, in an image forming method using an intermediate transfer system.

**SOLUTION:** An image forming system is provided with a system where a part of an image supporting body is in contact with a transferring roller or an elastic transfer carrying belt via two metallic rollers, an electric charge of a polarity inverse to that of the toner is applied onto the transfer roller or the elastic transfer carrying belt to transfer a toner image on the image supporting body onto the transfer roller or the elastic transfer carrying belt. In the system, the toner contains sulfonic acid and also contains titanium oxide grains as an externally add-in agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-268285

(P2002-268285A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)	
G 0 3 G	9/097	G 0 3 G	9/08	3 7 1
	9/087			2 H 0 0 5
	9/08			3 7 4
				2 H 2 0 0
	3 7 1	15/16		
	3 7 4			1 0 3
15/16		9/08		3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-71139(P2001-71139)

(22) 出願日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 渡辺 和人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 鈴木 政則

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 渡辺 陽一郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、中間転写方式を用いた画像形成方法において、樹脂帯電制御剤を用いたトナーの転写時に発生する局所的な転写不良や、特にトナーのチリによる画像の再現性不良を防止すること。

【解決手段】 像担持体の一部が、転写ローラーまたは、2本の金属ローラーを介した弾性転写搬送ベルトと接し、該転写ローラーまたは弾性転写搬送ベルト上にトナーと逆極性の電荷を印加して、像担持体上のトナー像を転写ローラーまたは弾性転写搬送ベルト上の転写紙に転写するシステムを設けた画像形成方式において、トナー中にスルホン酸を含有し、該トナーに外添剤として、酸化チタン微粒子を含有する事の特徴とする画像形成方法を主たる構成にしたこと。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 像担持体の一部が、転写ローラーまたは、2本の金属ローラーを介した弾性転写搬送ベルトと接し、該転写ローラーまたは弾性転写搬送ベルト上にトナーと逆極性の電荷を印加して、像担持体上のトナー像を転写ローラーまたは弾性転写搬送ベルト上の転写紙に転写するシステムを設けた画像形成方式において、トナー中にスルホン酸を含有し、該トナーに外添剤として、酸化チタン微粒子を含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 像担持体上に形成される可視の色現像画像を無端状に移動する中間転写体上に一次転写し、この中間転写体上の一次転写画像を転写材に二次転写する中間転写方式を用いた画像形成方法において、該トナー中にスルホン酸を含有し、該トナーに外添剤として、酸化チタン微粒子を含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 前記スルホン酸を含有するトナーにおいて、スルホン酸が、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であることを特徴とする請求項1又は2記載の画像形成方法。

【請求項4】 前記トナーが、(A) 荷電制御剤としてスチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸からなる重量平均分子量が2,000~15,000の共重合体を用いていることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項記載の画像形成方法。

【請求項5】 前記トナーに用いる樹脂の酸価が30KOH mg/g以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項記載の画像形成方法。

【請求項6】 前記トナーの酸化チタン微粒子がフッ素系化合物で疎水化処理された酸化チタン微粒子であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項記載の画像形成方法。

【請求項7】 前記像担持体が、その表面に樹脂層を有する有機感光体であることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、プリンター、ファクシミリなどの電子写真方式を用いた画像形成方法に関し、詳しくは、中間転写ベルト等の中間転写体を介させて、像担持体から中間転写体へトナー像を転写する一次転写、中間転写体上の一次転写画像を転写材へ転写する二次転写の各転写工程を経て画像形成を行う画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、特開昭61-147261に開示されているように静電荷像をトナーを用いて現像する方法は大別して、トナーとキャリアとが混合されてな

るいわゆる二成分系現像剤を用いる方法と、キャリアと混合されずにトナー単独で用いられる一成分系現像剤を用いる方法とがある。

【0003】二成分系現像剤は、トナーとキャリアとを攪拌摩擦することにより、各々を互いに異なる極性に帯電せしめ、この帯電したトナーにより反対極性を有する静電荷像が可視化されるものであり、トナーとキャリアの種類により、鉄粉キャリアを用いるマグネットブラシ法、ビーズキャリアを用いるカスケード法、ファープラシ法等がある。

【0004】トナーとしては、天然樹脂あるいは合成樹脂からなる結着樹脂に、カーボンブラック等の着色剤を分散させた微粉末が用いられている。例えば、ポリスチレン等の結着樹脂中に、着色剤を分散させたものを1~30 $\mu$ m程度に微粉碎した粒子がトナーとして用いられている。また、これらの成分にさらにマグネタイト等の磁性材料を含有せしめたものは磁性トナーとして用いられる。トナーは、現像される静電荷像の極性に応じて、正または負の電荷が保有せしめられるが、トナーに電荷を保有せしめるためには、トナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することもできるが、この方法ではトナーの帯電性が小さいので、現像によって得られる画像はカブリ易く、不鮮明なものとなる。そこで、従来より、トナーの帯電を安定化させるために帯電制御剤を添加することが実施されている。帯電制御剤は、トナーの摩擦帯電量を制御し、その摩擦帯電量を維持する働きをする。負帯電性の代表的な帯電制御剤としては、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩、ジアゾ化合物、ホウ素による錯化合物などが挙げられ、正帯電性の代表的な帯電制御剤としては、四級アンモニウム塩化合物、イミダゾール化合物、ニグロシン、アジン系染料などが挙げられる。

【0005】しかし、これらの帯電制御剤は、有色であるためカラートナーに使用したとき色相が変わってしまうという問題点がある。また、このような帯電制御剤は結着樹脂への相溶性が悪いため、帯電に大きく関与しているトナー表面に存在しているものが脱離しやすく、トナーの帯電のバラツキや現像スリーブや感光体にフィルミングを起こすなど汚染しやすい欠点がある。そのため従来においては、初期においては良好な画像が得られるが、徐々に画質が変化し、地汚れやボソツキが生じてくるとい現象が生じ、特にカラー複写に応用し、トナーを補給しながら連続使用すると、トナーの帯電量が低下してきて、初期の複写画像の色調とは顕著に異なった画像となり、長期間の使用に耐えられず数千枚程度でプロセスカートリッジと呼ばれる作像ユニットを早期に交換しなくてはならない欠点を有していた。そのため環境に対する負荷も大きく、ユーザーの手間もかかっていた。更にこれらの中にはクロム等の重金属が含まれるため、近年安全性の面から問題となりつつある。

【0006】そこで上記問題を改善するものとして、特開昭63-88564、特開昭63-184762号公報、特開平3-56974、特開平6-230609号公報において、結着樹脂への相溶性、トナー定着像の透明性、安全性を改善したスルホン酸系の帯電性官能基を有する樹脂帯電制御剤が開示されている。これらの樹脂帯電制御剤は結着樹脂と相溶性が良いため、安定した帯電性、透明性に優れている。

【0007】しかしこれらの樹脂帯電制御剤は、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩を用いたトナーと比較すると、帯電速度が劣り、初期の帯電量に対して、チャージアップが大きく特に低湿下において、帯電量が大きくなり、画像濃度低下等の問題が発生するという欠点がある。

【0008】近年、像担持体、例えば感光体上に順次形成される複数の可視の色現像画像を無端状に走行する中間転写体、例えば中間転写ベルト上に順次重ね合わせて一次転写し、この中間転写体上の一次転写画像を転写材に一括して二次転写する中間転写方式の画像形成方法及び装置が知られているが、とりわけ、中間転写方式は、色分解された原稿画像をブラック、シアン、マゼンタ、イエローなどのトナーによる減色混合を用いて再現するいわゆる、フルカラー画像形成装置において各色トナー像の重ね転写方式として採用されている。

【0009】このような画像形成方法及び装置において、色現像画像を構成するトナーの一次転写時及び二次転写時における局部的な転写抜けに起因して、最終的な画像媒体である転写紙等による転写材上の画像中に、局部的に全くトナーが転写されず、所謂虫喰い状の部分を生じたり、トナーが本来転写されるべき位置に転写されず、その周辺部に拡散して転写してしまう現象、転写チリが発生することが知られている。転写チリについては、転写材上に重ね転写を行う場合、トナーと感光体などの像担持体との摩擦により、トナー帯電量が上昇しやすいトナーほど、徐々にトナーの帯電量が上昇し、相互のクーロン反発力により、トナーが拡散しやすく、転写チリが発生しやすいと考えられる。

【0010】発明者らが検討した結果、このような画像形成方法において、トナーの帯電制御剤としてスルホン酸系樹脂帯電制御剤を用いた場合、特に低湿において転写チリが発生しやすいことが判明した。また、該像担持体が、その表面に樹脂層を有する有機感光体である際に、特に転写チリが発生しやすいことが判明した。

【0011】従来の帯電制御剤は、バインダー樹脂に不溶であるため、トナー粒子表面に帯電の比較的高い部分と比較的低い部分が存在し、それらが相互作用するため、転写チリが発生しにくいものに対して、樹脂帯電制御剤を用いたトナーでは、トナー粒子表面の帯電が均一であるため、かかる粒子間の相互作用が働かず、かつ、トナー表面に存在する電荷のリークポイントが存在しない

ことにより、転写材上での帯電量上昇が起こりやすく、転写チリが発生しやすくなっているものと推察される。

【0012】さらに、中間転写体上に異なる色のトナーが重なった後、転写材上に一度に転写（二次転写）する工程を経て、像担持体から中間転写体上へは各色トナーが順次転写（一次転写）される際、最初に一次転写されたトナーは中間転写体上でのチャージ履歴を多く受けるため帯電量が上昇しやすくなり、二次転写時のトナーの転写特性が一次転写の順により異なり、カラー画像の色調がオリジナル原稿と異なってしまうという不具合が生じやすい。

【0013】従来、転写性を向上させるための技術として、以下に述べるような技術が提案されている。転写性を向上させるための既存の技術は、次の5つに分類できる。

【0014】（1）中間転写体の表面粗度低減に関する技術。

a) 中間転写体にエラストマーを使用し、かつ、中間転写体の表面粗度を規定することで、中間転写体と転写材との密着性を向上させて、転写性を向上、虫喰い状画像発生防止をはかるもの（特開平3-242667号公報）。

b) 中間転写体の表面粗度を規定し、転写性向上、虫喰い状画像発生防止をはかるもの（特開昭63-194272号公報、特開平4-303869号公報、特開平4-303872号公報、特開平5-193020号公報）がある。

【0015】（2）転写媒体間での線速度差の設定に関する技術。

転写媒体間の線速度を規定し、転写性向上、虫喰い状の異常画像発生防止をはかるもの（特開平2-213882号公報）が挙げられる。

【0016】（3）転写ニップ圧の低減に関する技術。転写ニップ圧を特定化し、転写性向上、虫喰い状画像発生防止をはかるもの（特開平1-177063号公報、特開平4-284479号公報）が挙げられる。

【0017】（4）中間転写体の表面エネルギーの低減に関する技術。

a) 中間転写体材料の濡れ性を小に特定化し、転写性向上、虫喰い状画像発生防止をはかるもの（特開平2-198476号公報、特開平2-212867号公報）が挙げられる。

b) 中間転写体を多層構成とし、離型性に優れた材料を最表層とすることで転写性向上、虫喰い状画像発生防止をはかるもの（特開昭62-293270号公報、特開平5-204255号公報、特開平5-204257号公報、特開平5-303293号公報）。

c) 中間転写体表面に離型性に優れた物質を供給し、転写性向上、虫喰い状画像発生防止をはかるもの（特開昭58-187968号公報）も前記（4）の技術に分類

できる。

【0018】(5) 中間転写体表面のトナーフィルミン  
グ層の除去に関する技術。

中間転写体表面をフィルミング研磨などによりリフレ  
ッシュして、転写性を維持し、経時による虫喰い状画像  
発生を防止をはかるもの（特開平5-273893号公  
報、特開平5-307344号公報、特開平5-313  
526号公報、特開平5-323802号公報等）が挙  
げられる。

【0019】一方、二次転写工程における虫喰い画像  
は、二次転写の手段として、ローラを媒介とするローラ  
転写を行う場合に発生しやすい。それは、次のa)、  
b)の2つの理由による。

【0020】a) フルカラー画像の場合、トナー層厚が  
厚くなることに加え、ローラによる接触圧力により、中  
間転写体の表面とトナー間の非クーロン力である機械的  
な付着力が強力に発生すること、つまり、ローラの圧接  
によるローラ圧の増大により中間転写体への機械的付着  
力が増大し、トナーの実効密度が増大し、トナー近接に  
よりファン・デル・ワールス力が増大し、その結果、中  
間転写体へのトナー間付着力が増大する。

b) 画像形成プロセスを繰り返し実行する過程におい  
て、中間転写体表面にトナーがフィルム状に付着するト  
ナーのフィルミング現象を起こし、中間転写体表面とト  
ナーとの間に付着力が発生する。つまり、一般的に、中  
間転写体にはトナーフィルミングが発生しないように表  
面張力又は表面エネルギーの小さい材料が選択使用され  
るが、その場合においても、(i)「中間転写体とトナー  
間の表面張力に見合う付着力」は発生してしまう。そし  
て、ひとたび、トナーフィルミングが発生すると、「中  
間転写体とトナー」との間の付着力は、(ii)「トナー同  
士の表面張力で決定される付着力」となるが、ここで、  
(i)の付着力よりも(ii)の付着力の方が大きいことは明  
白である。以上により、トナー間付着力が増大すること  
から、転写が部分的になされない中抜け現象が発生し、  
虫喰い画像を生ずるといえる。

【0021】二次転写工程における虫喰い画像の発生に  
関し、かかる中抜け現象を回避する手段として、米国特  
許 第5,053,827号明細書 (METHOD AND APPAR  
ATUS FOR INTERMITTENT CONDITIONING OF A TRANSFER BE  
LT) に開示された技術がある。

【0022】この米国特許には、中間転写体としての中  
間転写ベルトの表面エネルギーよりも小さい表面エネル  
ギーを有するフッ素系の材料からなる部材で構成されて  
いるローラ (conditioning mean) を中間転写ベルト表  
面に当て、中間転写ベルト表面の表面エネルギーを減じ  
るコンディショニングプロセスを有する、との開示があ  
る。

【0023】さらに、ポリカーボネートを用いた中間転  
写ベルトを具体例として、その初期の表面エネルギーは

37~38 dyn-cmであり、コンディショニングプ  
ロセスを用いないと40~45 dyn-cmに上昇し、  
40 dyn-cmを越えると転写の不具合が発生すると  
しており、この不具合を回避するために、上記したよう  
に、例えば、30 dyn-cm以下のフッ素をベースと  
した材料で形成されたローラをベルトに当て、表面にフ  
ッ素材料の薄いコート層を形成し、ベルト表面の表面エ  
ネルギー上昇を抑制することが述べられている。さら  
に、この米国特許には、ベルトの表面エネルギーを下げ  
すぎると、逆に感光体から中間転写ベルトへの転写に不  
具合が発生する旨の開示がある。

【0024】特開平10-69147よれば、中間転写  
ベルトを用いた画像形成装置において、ポリカーボネ  
ートを材料とした中間転写ベルトを用いたところ、経時に  
て二次転写において、虫喰い状の画像が発生し、中間転  
写ベルトに潤滑剤として、ステアリン酸亜鉛を適量塗布  
した実験を行ったところ、二次転写の不具合は解消され  
たが、トナーの付着量が減少し、“かすれ”状の画像が  
発生し、その発生場所を確認したところ、一次転写工程  
にて起こっていることが開示されている。

【0025】フッ素系の材料であるETFE (エチレン  
-テトラフルオロエチレン共重合体) を用いた中間転写ベ  
ルトでは、初期から上記“かすれ”現象が発生した。こ  
れを従来例と照らし合わせてみると、中間転写ベルトの  
表面エネルギーが前記コンディショニングプロセスによ  
りあるレベルに抑制されるのに対して、トナー像担持体  
である感光体は、クリーニングブラシローラなどにより  
表面を研磨しているものの、経時的に中間転写ベルトと  
同様に表面にトナーがフィルム状に付着したり、オゾ  
ン、NO<sub>x</sub>など、コロナチャージャの放電生成ガスによ  
り汚染されて徐々に表面エネルギーが上昇し、トナーは  
感光体側へ機械的に付着し易くなり、転写性が損なわれ  
ることによるものと考えられる。

【0026】かかる転写性能の劣化は、トナー像の一部  
が転写されない不具合の他に、ブラック、シアン、マゼ  
ンタ、イエローの順に中間転写体へ像を重ねる作像順を  
有する装置において、黒文字部などブラックトナー単色  
で再現される像部として転写されたブラックトナー像が  
以降の工程にて、感光体へ逆に転写されてしまう不具合  
としても顕在化する。ちなみに、ETFEの中間転写ベ  
ルトにて初期から不具合が発生したのは、初期状態にて  
感光体表面と中間転写ベルト表面の表面エネルギー差が  
大きく異なっているためであると考えられる。

【0027】これらの不具合を回避するために、前記米  
国特許にかかる技術では、中間転写ベルトの表面エネル  
ギーが高くなりすぎたときに、コンディショニングプ  
ロセスを動作させることにしている。具体的には、予め決  
められたコピー枚数を越えた時点にて、コンディショニ  
ングプロセスを動作させる。

【0028】しかしながら、複写作業を中断させコンデ

イッシュニングプロセスを動作させる不都合は明らかであり、また、中間転写ベルト表面は、常に予め決められたコピー枚数後には一定の状態になる訳でもないことは明らかである。

【0029】また、用いられるトナーについて注目すると、虫喰い画像を防止するために、トナーの流動性を向上させて転写時の移動性をアップさせる方法や、トナーに樹脂粒子等を添加して転写時の押圧によるトナー同士の圧密を防止する方法が知られている。しかしながら、トナーの流動性を向上しすぎた場合には、転写時にトナーが散る現象が発生しやすくなり、文字等の忠実な再現ができなくなる場合がある。

#### 【0030】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、中間転写方式を用いた画像形成方法において、樹脂帯電制御剤を用いたトナーの転写時に発生する局所的な転写不良（虫喰い）や、特にトナーのチリによる画像の再現性不良を防止することにある。

#### 【0031】

【課題を解決するための手段】本発明者は検討の結果、像担持体上のトナー像を無端状の中間転写体に一次転写する工程を複数回繰り返して重ね転写画像を形成し、この中間転写体上の重ね転写画像を一括して転写材上に二次転写するようにした中間転写方式を用いた画像形成方法において、トナー中に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を含有し、外添剤として、疎水化処理された酸化チタン微粒子を含有することにより、前述の低湿下における転写チリが解決されることを見いだした。

【0032】混練・粉碎型のトナーにおいて、本発明のトナーを作成する場合、荷電制御剤としてスチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸からなる重量平均分子量が2,000~15,000の共重合体を用いることにより、前述の低湿下における転写チリが解決されることを見いだした。

【0033】さらに該トナーに用いる樹脂の酸価が30 KOH mg/g以下であることにより、さらに転写チリが改良され、各色の転写特性のバラツキも少なくなることを見いだした。また、酸化チタン微粒子がフッ素系化合物で疎水化処理された酸化チタン微粒子であることにより、転写抜けも改良されることを見いだした。

【0034】この結果、請求項1によれば、像担持体の一部が、転写ローラーまたは、2本の金属ローラーを介した弾性転写搬送ベルトと接し、該転写ローラーまたは弾性転写搬送ベルト上にトナーと逆極性の電荷を印加して、像担持体上のトナー像を転写ローラーまたは弾性転写搬送ベルト上の転写紙に転写するシステムを設けた画像形成方式において、トナー中にスルホン酸を含有し、該トナーに外添剤として、酸化チタン微粒子を含有する

画像形成方法を最も主要な特徴とする。

【0035】請求項2によれば、像担持体上に形成される可視の色現像画像を無端状に移動する中間転写体上に一次転写し、この中間転写体上の一次転写画像を転写材に二次転写する中間転写方式を用いた画像形成方法において、該トナー中にスルホン酸を含有し、該トナーに外添剤として、酸化チタン微粒子を含有する画像形成方法を最も主要な特徴とする。

【0036】請求項3によれば、該スルホン酸を含有するトナーにおいて、スルホン酸が、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である請求項1又は2記載の画像形成方法を主要な特徴とする。

【0037】請求項4によれば、該トナーが、(A)荷電制御剤としてスチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸からなる重量平均分子量が2,000~15,000の共重合体を用いている請求項1乃至3のいずれか1項記載の画像形成方法を主要な特徴とする。

【0038】請求項5によれば、該トナーに用いる樹脂の酸価が30 KOH mg/g以下である請求項1乃至4のいずれか1項記載の画像形成方法を主要な特徴とする。

【0039】請求項6によれば、該トナーの酸化チタン微粒子がフッ素系化合物で疎水化処理された酸化チタン微粒子である請求項1乃至5のいずれか1項記載の画像形成方法を主要な特徴とする。

【0040】請求項7によれば、該像担持体が、その表面に樹脂層を有する有機感光体である画像形成方法を最も主要な特徴とする。

#### 【0041】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を図面を参照しつつ説明する。本発明のトナーにおける帯電性モノマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が、帯電特性の点から採用される。トナー中の含有率としては、0.00001~1重量部の範囲で用いられる。

【0042】本発明のトナーを混練・粉碎により作成する場合は、樹脂帯電制御剤として、スチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸からなる重量平均分子量が2,000~15,000の共重合体を用いるのが帯電特性の点からもっとも優れている。

【0043】樹脂帯電制御剤中の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の含有量としては、転写材上での帯電量増大だけでなく、適正な帯電量を得るためには、0.1~15重量部がよく、さらに好ましくは、0.5~10重量部である。トナー中の含有率としては、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部であることが、適正な帯電量を得るために好ましい。

【0044】該樹脂帯電制御剤の分子量が、2,000以下であると、トナー耐熱保存性、定着特性に不良を生

ずる。また、該樹脂帯電制御剤の分子量が、15,000以上であると低温定着性、トナー透明性、光沢性の点から好ましくない。

【0045】本発明に用いられる酸化チタン微粒子としては、P-25（日本アエロジル）やSTT-30、STT-65C-S（以上チタン工業）、TAF-140（富士チタン工業）、MT-150W、MT-500

B、MT-600B（以上テイカ）などがある。特に疎水化処理された酸化チタン微粒子としては、T-805（日本アエロジル）やSTT-30A、STT-65S-S（以上チタン工業）、TAF-500T、TAF-1500T（以上富士チタン工業）、MT-100S、MT-100T（以上テイカ）、IT-S（石原産業）などがある。疎水化処理された酸化チタン微粒子を得るためには、親水性の微粒子をメチルトリメトキシシランやメチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤で処理して得ることができる。

【0046】以下に具体的なカップリング剤を示す。

CF<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si C<sub>13</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> Si C<sub>13</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> Si C<sub>13</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> Si C<sub>13</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> Si (CH<sub>3</sub>) C<sub>12</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> CONH (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> COO (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> SO<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si C<sub>13</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub> Si C<sub>13</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si C<sub>13</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si C<sub>13</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>) C<sub>12</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub> CONH (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> COO (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> SO<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 等。

【0047】トナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的で、必要に応じて、二酸化珪素（シリカ）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化錫等を疎水化処理した微粒子を外添剤として、併用してもよい。特にシリカとジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコンオイル等の有機珪素化合物とを反応させシリカ微粒子表面のシラノール基を有機基で置換し疎水化したシリカ微粒子が流動性付与の点で好ましい。

【0048】トナーに対し疎水化されたシリカ微粒子は0.05から2重量部が適当でさらに好ましくは0.1から1.0重量%である。シリカ微粒子量が多いと転写チリが多く、また少ないと転写中抜けが多いことが観察された。また、シリカに対する酸化チタンの比率は10:1~1:1が適当である。酸化チタンが多いと帯電が低下するし、また少ないと転写チリと転写抜けの両立ができない。

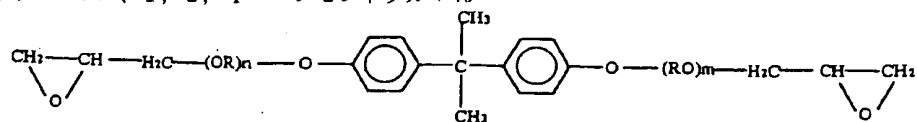
【0049】本発明のポリエステル樹脂は、一般に多価アルコールと多価カルボン酸とのエステル化反応により得ることができる。本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうちアルコールモノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコールトリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタジエンオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、その他の二価のアルコール、またはソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトラオール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、その他の3価以上の多価アルコールがあげることができる。

【0050】これらのモノマーのうち特に、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を主成分モノマーとして用いたものが好適に用いられる。ビスフェノールA

アルキレンオキサイド付加物を構成モノマーとして用いた場合、ビスフェノールA骨格の性質上、比較的高めのガラス転移点のポリエステルが得られ、耐コピーブロッキング性、耐熱保存性が良好となる。また、ビスフェノールA骨格両側のアルキル基の存在が、ポリマー中でソフトセグメントとして働き、トナー定着時の発色性、画像強度が良好となる。特にビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のうち、エチレン基、プロピレン基のものが好適に用いられる。

【0051】本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうち酸モノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、またはn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸等のアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、これらの酸の無水物、アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸、そして、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、及びこれらの無水物、アルキルエステル、アルケニルエステル、アリアルエステル、その他の3価以上のカルボン酸を挙げることができる。

【0052】ここで述べているアルキル基、アルケニル基またはアリアルエステルの具体例としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリメチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸イソブチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリn-オクチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリベンジル、1, 2, 4-ベンゼントリカ



【0057】(ここで、Rは、下に示す3つのいずれかであり、また、n、mは繰り返し単位数であり、各々1以上であってn+m=2~6である。)

\*ルボン酸トリス(4-イソプロピルベンジル)等が挙げられる。

【0053】ポリエステル樹脂の帯電性と酸価との関係はほぼ比例関係にあり、酸価が高くなれば、樹脂の負帯電性も大きくなることが知られており、同時に帯電の環境安定性にも影響する。すなわち酸価が高いと、低温低湿下では帯電量が高くなり、高温高湿下では帯電量が低くなり、地汚れや画像濃度、色再現性の変化が大きくなり、高画像品質の維持が難しい。本発明によれば、ポリエステル樹脂の酸価が30 KOH mg/g を越えると、転写材上でのトナー帯電の上昇が各色で異なるため、各色の転写特性に差異を生ずるので、30 KOH mg/g 以下がよい。

【0054】本発明ではポリエステル以外に、ポリオール樹脂を用いてもよい。ポリオール樹脂としては、帯電の環境安定性、定着安定性、カラー再現性、光沢安定性、定着後のカール防止性などの面から、エポキシ樹脂の末端をキャッピングし、且つ主鎖にポリオキシアルキレン部をもつものが好適である。例えば、両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物を、ジハライドやイソシアネート、ジアミン、ジオール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち2価のフェノールを反応させることが、反応安定性の点でもっとも好ましい。また、ゲル化しない範囲で、多価フェノール類や多価カルボン酸類を2価フェノールと併用することも好ましい。

【0055】本発明で用いられる両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物以下のものが例示される。エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及び、これらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物を、エピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いてもよい。特に、下記一般式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルが好ましい。

【0056】

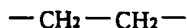
【化1】

【0058】

【化2】



13

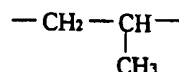


【0059】前述のポリエステル、ポリオール以外の樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、などが単独あるいは混合して使用できる。

【0060】本発明のトナーでは、離型性を付与する目的で、ワックス類を含有してもよい。離型剤としてのワックス類は、従来公知のものが使用できる。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィンワックスやフィッシャー・トロプシュワックス等の合成炭化水素系ワックスや密ロウ、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、モンタンワックス、等の天然ワックス類、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油ワックス類、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、等の高級脂肪酸及び高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸アミド等及びこれらの各種変性ワックスが挙げられる。

【0061】これらは1種又は2種以上を併用して用いることが出来るが、融点が70度～125℃の範囲のものを使用するのが好ましい。融点が70度以上とすることにより転写性、スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）の汚染や感光体フィルミングが優れたトナーとすることができ、融点を125℃以下とすることにより定着時に速やかに熔融し、確実な離型効果を発揮できる。これらの離型剤の使用量は、トナーに対して2～15重量%が好適である。1重量%以下ではオフセット防

14



止効果が不十分であり、15重量%以上では転写性、耐久性が低下する。さらにワックスの選択において重要な点は樹脂Bに対して非相溶であることである。ワックスの分散径は、転写性や耐久性の点から最大でもトナーの長軸径の1/2以下であることが好ましい。しかし、ワックスの最大分散粒径が長軸径で0.5μm以下となると定着時にワックスがしみ出し難くなりオフセット防止効果が不十分となる。

【0062】本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、パルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーキュレット、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、バラレッド、ファイセーレッド、バラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ビーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジungkグリーン、酸化クロム、ビリジアン、エメラルドグ

リーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

【0063】感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることでできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 $\mu$ mのものが好ましい。

【0064】以下に実施例および比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、部および%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0065】(トナーの製造方法) 本発明の製造方法は、少なくとも結着剤樹脂、主帯電制御剤および顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、熔融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また機械的に混合する工程や熔融混練する工程において、粉碎または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

【0066】ここで言う製品となる粒子以外の粉末(副製品)とは熔融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や熔融混練する工程で原料と好ましくは副製品1に対しその他原材料99から副製品50に対し、その他原材料50の重量比率で混合するのが好ましい。少なくとも結着剤樹脂、主帯電制御剤および顔料、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

【0067】以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで熔融混練する。熔融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、プス社製コニーダー等が好適に用

(トナー製造例1)

(黒トナー用マスターバッチ)

いられる。

【0068】この熔融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、熔融混練温度は、結着剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

【0069】以上の熔融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、ジェット気流中で粒子同士を衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方法が好ましく用いられる。

【0070】この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が5~20 $\mu$ mの現像剤を製造する。また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、回転速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディグミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0071】(荷電制御剤合成例) スチレン200部、2-エチルヘキシルアクリレート50部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸10部をジメチルホルムアルデヒド(DMF)中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として8時間共重合した。その後DMFを減圧乾燥機により溜去し、数平均分子量11000、軟化点135℃帯電制御樹脂Aを得た。

【0072】(疎水性酸化チタン製造例) テイカ社製MT-150を適量とり乾燥機にて110℃4時間乾燥した。乾燥したチタン微粒子を10g三口フラスコにとり、脱水トルエン300mlとSS1120(東レダウコーニング;イソブチルトリメトキシシラン)3g、酢酸1gを追加、60℃で5時間加熱した。徐冷後濾過、トルエン及びエタノールで洗浄乾燥した。得られた白色粉末を乳鉢で解砕後ジェットミルで粉碎、疎水性酸化チタンAを得た。

【0073】

17

18

水

1200部

フタロシアニングリーン含水ケーキ (固形分30%)

200部

カーボンブラック (Printex 35 デクサ製)

540部

【0074】以上をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂 (酸価; 3、水酸基価; 25、Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60°C) 1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン1000部を加え\* (イエロートナー用マスターバッチ)

\*さらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却し、パルペライザーで粉砕、黒トナー用マスターバッチ顔料を得た。

【0075】

水

600部

Pigment Yellow 17 含水ケーキ (固形分50%)

1200部

【0076】以上をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂 (酸価; 3、水酸基価; 25、Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60°C) 1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン1000部を加え\* (マゼンタトナー用マスターバッチ)

※さらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却し、パルペライザーで粉砕、さらに3本ロールで2パスし、イエロートナー用マスターバッチ顔料を得た。

【0077】

水

600部

Pigment Red 57 含水ケーキ (固形分50%)

1200部

【0078】以上をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂 (酸価; 3、水酸基価; 25、Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60°C) 1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン1000部を加え\* (シアントナー用マスターバッチ)

★さらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却し、パルペライザーで粉砕、さらに3本ロールミルで2パスし、マゼンタトナー用マスターバッチ顔料を得た。

【0079】

水

600部

Pigment Blue 15:3 含水ケーキ (固形分50%)

1200部

【0080】以上をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂 (酸価; 3、水酸基価; 25、Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60°C) 1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却し、パルペライザーで粉砕、さらに3本ロールミルで2パス☆30

☆シアントナー用マスターバッチ顔料を得た。

【0081】(実施例1)次に、以下の結着樹脂、離剤と、上記マスターバッチ各色を用いて、次の構成比でトナーを調製する。

【0082】

(実施例1の構成比)

ポリエステル樹脂A (酸価35 KOHmg/g)

90部

ブラックトナー用マスターバッチ

5部

帯電制御樹脂A

2部

【0083】上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉砕機 (I-2式ミル; 日本ニューマチック工業社製) と旋回流による風力分級 (DS分級機; 日本ニューマチック工業社製) を行い、重量平均径6.5μmの黒色着色粒子を得た。

40

【0086】得られたトナーは4色の現像部が非磁性成分系現像剤を1つのベルト感光体に各色順次現像し、中間転写体に順次転写し、紙等に4色を一括転写する方式のフルカラーレーザープリンターイブシオ5000 (リコー社製) にセットし、10°C、湿度15%RHの環境に1日放置後、実験を行った。

【0084】同様に、イエロー、マゼンタ、シアンの各色マスターバッチを用いて、各色の着色粒子を得た。

【0085】(外添剤との混合と得られたトナーの評価) 得られた4色の着色粒子100重量部と外添剤として、疎水性シリカ (ワッカー HDK H2000)

【0087】ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの順に現像を行ない、4色重ね時及び単色時の文字部における転写性 (転写チリ及び転写中抜け) について、次のように評価した。

【0088】(転写時の転写チリのランク)

ランク5 全く未発生。

ランク4 目視では確認できないが、ルーペで僅かのチリが確認できる。

ランク3 目視ではほとんど確認できないが、ルーペでチリが数箇所確認できる。

50

1. 0重量部、酸化チタン (テイカ MT-150)、0.5重量部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き100μmのメッシュを通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことにより電子写真用トナーを得た。

ランク 2 チリが目視で確認でき。

ランク 1 チリによる文字のボヤケが目視で確認できる。

【0089】(転写時の虫喰いのランク)

ランク 5 全く未発生。

ランク 4 目視では確認できないが、ルーペで虫喰いが1～2箇所確認できる。

(実施例1の評価結果)

	転写チリ	中抜け
ブラック	3	3
シアン	5	4
マゼンタ	5	4
イエロー	5	4
4色重ね合わせ	4	3

【0091】(比較例1) 実施例1の酸化チタン(ティ  
カ MT-150)を除く以外は、実施例1と同様に評※

(比較例1の評価結果)

	転写チリ	中抜け
ブラック	2	4
シアン	3	4
マゼンタ	3	4
イエロー	3	4
4色重ね合わせ	2	4

【0093】(比較例2) 実施例1の酸化チタン(ティ  
カ MT-150)のかわりに、疎水性シリカRX50  
(日本アエロジル)を用いる以外は、実施例1と同様に★

(比較例2の評価結果)

	転写チリ	中抜け
ブラック	1	4
シアン	2	4
マゼンタ	2	4
イエロー	2	4
4色重ね合わせ	1	4

【0095】(実施例2) 実施例1のポリエステルAの  
かわりに、ポリエステル樹脂B(酸価25 KOHmg/g)を用☆

(実施例2の評価結果)

	転写チリ	中抜け
ブラック	4.5	4
シアン	5	4
マゼンタ	5	4
イエロー	5	4
4色重ね合わせ	4.5	4

【0097】(実施例3) 実施例1のポリエステルAの  
かわりに、ポリエステル樹脂C(酸価15 KOHmg/g)を用

(実施例3の評価結果)

	転写チリ	中抜け
ブラック	5	4
シアン	5	4
マゼンタ	5	4
イエロー	5	4

\*ランク3 目視ではほとんど確認できないが、ルーペで虫喰いが数箇所確認できる。

ランク2 目視で虫喰いが確認できる。

ランク1 文字の大半が抜けているのが目視で確認できる。

(ルーペ:倍率10倍)

【0090】

※価を行った。

【0092】

★評価を行った。

【0094】

☆いる以外は、実施例1と同様に評価を行った。

【0096】

いる以外は、実施例1と同様に評価を行った。

【0098】

4色重ね合わせ 5

4

【0099】(実施例4)実施例3におけるMT150  
のかわりに、疎水性酸化チタンAを用いる以外は、実施\*  
(実施例4の評価結果)

\*例3と同様に評価を行った。

【0100】

	転写チリ
ブラック	5
シアン	5
マゼンタ	5
イエロー	5
4色重ね合わせ	5

	中抜け
	5
	5
	5
	5
	4.5

【0101】

【発明の効果】以上述べたように、像担持体上のトナー像を無端状の中間転写体に一次転写する工程を複数回繰り返して重ね転写画像を形成し、この中間転写体上の重ね転写画像を一括して転写材上に二次転写するようにした中間転写方式を用いた画像形成方法において、トナー中に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を含有し、外添剤として、疎水化処理された酸化チタ

ン微粒子を含有することにより、前述の低湿下における転写チリが解決される。

【0102】上記トナーに用いる樹脂の酸価が30 KOH mg/g以下であることにより、さらに転写チリが改良され、各色の転写特性のパラッキも少なくなる。

【0103】酸化チタン微粒子がフッ素系化合物で疎水化処理された酸化チタン微粒子であることにより、転写抜けも改良される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
G03G 15/16 103

F I テーマコード(参考)  
G03G 9/08 321

(72)発明者 山下 昌秀  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 白石 桂子  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 加藤 光輝  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 近藤 麻衣子  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
Fターム(参考) 2H005 AA08 CA04 CA07 CA11 DA02  
EA06 EA10  
2H200 GA01 GA16 GA23 GA44 GA47  
HA02 HB12 HB13 HB22 HB45  
JA01 JB06 JB10 JC03 MA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**